

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-012485

(43)Date of publication of application : 15.01.2002

(51)Int.Cl.

C04B 41/83
B05D 3/04
B05D 7/00
B05D 7/24
// C01B 31/04

(21)Application number : 2000-188931

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 23.06.2000

(72)Inventor : TAOMOTO AKIRA
TSUCHIYA SOJI
KUDO YASUO

(54) SURFACE COATING METHOD OF GRAPHITE SHEET

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thermoconductive flexible graphite sheet whose surface has the properties of less peeling-off of the graphite powder, excellent insulation, chemical stability and less thermal resistance.

SOLUTION: The graphite sheet with excellent electrical insulation and flexibility, less peeling-off of the graphite powder and low thermal resistance is realized by arranging a coated resin film on the surface of the sheet.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-12485
(P2002-12485A)

(43) 公開日 平成14年1月15日 (2002.1.15)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 0 4 B 41/83		C 0 4 B 41/83	A 4 D 0 7 5
B 0 5 D 3/04		B 0 5 D 3/04	A 4 G 0 4 6
7/00		7/00	C
7/24	3 0 2	7/24	3 0 2 U
			3 0 2 X
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 6 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-188931(P2000-188931)

(22) 出願日 平成12年6月23日 (2000.6.23)

(71) 出願人 000005821
松下電器産業株式会社
大阪府門真市大字門真1006番地
(72) 発明者 田尾本 昭
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内
(72) 発明者 土屋 宗次
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内
(74) 代理人 100097445
弁理士 岩橋 文雄 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 グラファイトシートの表面コーティング方法

(57) 【要約】

【課題】 熱伝導性、柔軟性を維持しながら、表面からのグラファイト粉末の脱離を防止し、絶縁性に優れかつ化学的に安定で、熱抵抗の少なくなるような表面を持つグラファイトシートを提供することを目的とする。

【解決手段】 本発明は、グラファイトシートの表面に樹脂コーティング膜を設けることにより、電氣的絶縁性、柔軟性に優れ、グラファイト粉末が脱離しにくく、熱抵抗が小さいといった特性を持つ良品質のグラファイトシートを提供することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 グラファイトシートの表面の片面または両面に、溶液状の樹脂を塗布することにより、樹脂コーティング膜を設けることを特徴とするグラファイトシートの表面コーティング方法。

【請求項 2】 樹脂コーティング膜がエポキシ樹脂を含むことを特徴とする請求項 1 記載のグラファイトシートの表面コーティング方法。

【請求項 3】 樹脂コーティング膜がポリイミド樹脂を含むことを特徴とする請求項 1 記載のグラファイトシートの表面コーティング方法。

【請求項 4】 樹脂コーティング膜がフッ素樹脂を含むことを特徴とする請求項 1 記載のグラファイトシートの表面コーティング方法。

【請求項 5】 樹脂コーティング膜が、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂又はフッ素樹脂のうちの 2 種類以上を積層したものであることを特徴とする請求項 1 ないし 4 のいずれか記載のグラファイトシートの表面コーティング方法。

【請求項 6】 コーティング方法がディッピング、スピンコート、スクリーン印刷又は刷毛塗りのいずれかであることを特徴とする請求項 1 ないし 5 のいずれか記載のグラファイトシートの表面コーティング方法。

【請求項 7】 コーティング方法が吹き付けであることを特徴とする請求項 1 ないし 5 のいずれか記載のグラファイトシートの表面コーティング方法。

【請求項 8】 樹脂コーティング膜の厚さが $10\ \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項 1 ないし 7 のいずれか記載のグラファイトシートの表面コーティング方法。

【請求項 9】 グラファイトシートがポリイミドフィルムを原料として不活性ガス中で室温から昇温して 1000°C 以上 1600°C 以下の温度範囲で焼成する予備処理工程と、前記予備処理工程後室温から昇温して温度 2500°C 以上の温度で焼成してつくられるグラファイトシートであることを特徴とする請求項 1 ないし 8 のいずれか記載のグラファイトシートの表面コーティング方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、グラファイトシートの表面のコーティング方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 グラファイトシートとして、黒鉛粉末をバインダー樹脂と混合してシートに、あるいは膨張黒鉛を圧延してシート状にするものが知られている。また、ポリイミドフィルムを原料として熱処理及び圧延処理によって柔軟性のあるグラファイトシートを直接的に得る方法がすでに特公平 1-49642 号公報に開示されている。これらのグラファイトシートは電気伝導性、熱伝導性といった特性に優れている。特にポリイミドフィルムを原料としたものは、高品質で折れ曲げに強く柔軟性

に富んでおり、熱伝導性に優れたグラファイトシートが得られる。

【0003】 一方、近年、電子機器の小型化、高性能化が進むにつれて、高密度に集積された CPU などから発生する熱問題、微細な制御を必要とする半導体製造装置においても熱問題が重要な検討項目になってきている。熱については放熱性のみならず、いかに場所による温度ばらつきを低減するかという均熱性が重要である。

【0004】 これまでは、熱伝導性に優れたアルミ板や銅板などの金属板が適当に加工されたり、冷却ファンと組み合わせたりして放熱対策がなされているのが現状である。

【0005】 かかる状況下で、グラファイトシートは、金属板と比較すると熱伝導性がよく、軽く柔軟性があるなどの特長を有するために、電子機器や装置、設備の熱伝導材として期待され始めてきている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、グラファイトシートをそのまま電子機器の内部で熱伝導材として使用する際には、グラファイトシートが電気伝導性を有するために、電子部品間の電氣的ショートが発生する可能性、また摩耗により表面から炭素粉が分散し、その炭素粉が同様に電氣的に悪影響する場合がある。

【0007】 さらに、機械的強度の点においても、使用方法によっては、破断強度、引っ張り強度などが十分でない場合がある。

【0008】 これらの不都合を防ぐために、グラファイトシートの表面を高分子フィルムで覆うことが提案されている。しかしながら、グラファイトシート表面を発熱源や冷却部と接触させて使用する場合には、表面の高分子フィルムの熱伝導度が低いため、高分子フィルムの厚さが大きくなるに従って熱抵抗が大きくなる。このため、できるだけ薄い高分子フィルムを使用することが望ましいが、 $10\ \mu\text{m}$ 以下の高分子フィルムは取り扱いが困難である。

【0009】 また、グラファイトシート表面に高分子フィルムを貼って一体化する場合には、接着層や粘着層が存在することになり、これらの層も熱伝導度が低いため、熱抵抗の原因となる。

【0010】 従って、絶縁性に優れた化学的に安定で、表面より炭素粉が脱離しなくなり、かつ熱抵抗の増加が少ないような表面を持つグラファイトシートの実現が待望されている状況にある。

【0011】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決するために、本発明は、グラファイトシートの表面に樹脂コーティング膜を設けることを特徴とするグラファイトシートの表面コーティング方法である。

【0012】 樹脂コーティング膜としては、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、フッ素樹脂等からなるもの、また

はこれらのうち2つ以上の樹脂を積層したものでよい。コーティング方法としては、ディッピング、スピンコート、スクリーン印刷、刷毛塗り、吹き付け等の方法が望ましい。グラファイトシートとしてはポリイミドフィルムを原料としたものが熱伝導性、柔軟性に優れているので高性能化に向いている。このような構成により、絶縁性に優れ、化学的に安定なグラファイトシートが実現される。

【0013】

【発明の実施の形態】請求項1記載の本発明は、ポリイミドフィルムを原料としたグラファイトシートの表面の片面または両面に、溶液状の樹脂を塗布することにより、樹脂コーティング膜を設けることを特徴とするグラファイトシートの表面コーティング方法である。

【0014】このような構成により、グラファイトシートの表面の絶縁化、機械的強度の向上、及びグラファイト粉末の脱離防止の作用を呈する。

【0015】請求項2に記載のように、樹脂コーティング膜としてエポキシ樹脂を用いることにより、グラファイトシートの表面の絶縁化、機械的強度の向上、及びグラファイト粉末の脱離防止という機能を持たせることができる。

【0016】また、請求項3に記載のように、樹脂コーティング膜としてポリイミド樹脂を用いることができる。このようなポリイミド樹脂コーティング膜は、グラファイトシートの表面の絶縁化、機械的強度の向上、及びグラファイト粉末の脱離防止という機能を持ち、さらに耐熱性に優れた特長を示す。

【0017】請求項4に記載のように、樹脂コーティング膜としてフッ素樹脂を用いることができる。このようなフッ素樹脂コーティング膜は、グラファイトシートの表面の絶縁化、機械的強度の向上、及びグラファイト粉末の脱離防止という機能を持ち、さらに耐薬品性に優れた特長を示す。

【0018】請求項5に記載のように、樹脂コーティング膜が、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、フッ素樹脂のうちの2種類以上を積層したものであってもよい。このような構成により、グラファイトシートの表面の絶縁化、機械的強度の向上、及びグラファイト粉末の脱離防止という機能に加えて、耐熱性、耐薬品性、柔軟性といった機能を持たせることができる。

【0019】コーティング方法としては、請求項6に記載のように、ディッピング、スピンコート、スクリーン印刷、刷毛塗りのいずれかを使用することが望ましい。

【0020】また、請求項7に記載のように、コーティング方法として吹き付けを使用することができる。

【0021】請求項8に記載のように、樹脂コーティング膜の厚さが10 μ m以下であることが望ましい。というのは、グラファイトシートの基本特性を発現させるためには、コーティング膜は薄いものが好ましいからであ

る。樹脂コーティング膜の厚さが10 μ mを越えると、コーティング膜による熱抵抗が大きくなり、グラファイトシートの熱伝導特性の良さが損なわれてしまうとともに、可撓性及び柔軟性が低下するためである。

【0022】請求項9に記載のように、グラファイトシートがポリイミドフィルムを原料として不活性ガス中で室温から昇温して1000℃から1600℃の温度範囲までで焼成する予備処理工程と、前記予備処理工程後室温から昇温して温度2500℃以上の温度まで焼成してつくられるグラファイトシートを用いることを特徴とする請求項1から9のいずれかに記載のグラファイトシートの表面コーティング方法。

【0023】このようにして作成したグラファイトシートを使用することにより、可撓性、柔軟性に優れた熱伝導材料として、絶縁性に優れかつ化学的に安定で、熱抵抗の少なくなるような表面を持つグラファイトシートの実現が可能となる。

【0024】このような構成により、高分子フィルムによりコーティングした場合に比較して、熱伝導率の小さなコーティング膜の厚さを薄くできるため、熱抵抗を小さくすることができ、グラファイトシートの優れた熱伝導性への影響を小さくできる。

【0025】さらにこのような構成では、コーティング膜とグラファイトシートとの間の密着性が良いため、粘着材や接着材を使用することが必要なく、作業性が良好である。以下、本発明の各実施の形態に即して、より詳細に説明をしていく。

【0026】（実施の形態1）本発明第1の実施の形態では、グラファイトシートの出発原料のポリイミドフィルムとして、東レ・デュポン社製（商品名カプトン）の厚さ75 μ mのものをを用いて実験を行った。予備熱処理として、窒素雰囲気中で最高処理温度を1200℃まで上げた後、室温まで温度を下げて取り出した。さらに高温熱処理として、Arガス雰囲気下で、最高処理温度2700℃まで上昇させた後に、室温まで温度を下げて焼成を行った。この後に圧延を行い作成したグラファイトシートは、繰り返し折り曲げが可能な可撓性及び柔軟性があり、厚さは約100 μ mであった。

【0027】以上に示したグラファイトシートの作成条件は、代表例であり、確実にグラファイト化され繰り返し折り曲げが可能な可撓性及び柔軟性があるのであれば、かかる条件に限定されるものでないことはもちろんである。

【0028】こうして得られたグラファイトシートの両面に、エポキシ樹脂（スリーボンド社製二液性エポキシ配合樹脂、本剤2022、硬化剤2104）を刷毛塗りによりコーティングした。その後、100℃で1時間保持して硬化させた。このようにして作成したグラファイトシート上のエポキシ樹脂コーティング膜の厚さは8 μ mであり、表面は絶縁性があり、グラファイト粉の脱離

10

20

30

40

50

はみられなかった。

【0029】表面をコーティングしたグラファイトシート
の熱伝導特性を評価するために、発熱源とヒートシン
クとの間にグラファイトシートを挟み、発熱源とヒート
シンクとの温度差を測定した。

【0030】本実施の形態では、 2×1.5 cmの大き
さの発熱源とヒートシンクとの間に、 2×1.5 cmの
大きさのグラファイトシート、およびグラファイトシ
ートの両面を上記したように、 $8 \mu\text{m}$ の厚さのエポキシ樹
脂膜でコーティングしたものを各々挟んで固定した。固
定はM3ビスにより、締め付けトルクを1 MPaとして
固定した。発熱源に4 Wの電力を投入して発熱させ、定
常状態になった時点での発熱源とヒートシンクとの温度
差を測定した。

【0031】その結果は、グラファイトシートの場合
には発熱源とヒートシンクとの温度差は 4.8°C であ
り、エポキシ樹脂膜でコーティングしたグラファイトシ
ートを用いた場合は 5.8°C と、温度差の増大は 1.0°C
であった。

【0032】また、両面にかかるコーティング膜を形成
したグラファイトシートは、単独のグラファイトシート
と同様な可撓性及び柔軟性を保っていた。

【0033】さらに、両面にコーティング膜を形成した
グラファイトシートは、表及び裏方向に各々100回湾
曲させた場合でも剥離や亀裂などの破損は全く発生しな
かった。

【0034】従って、本実施の形態による両面がエポキシ
樹脂コーティング膜で覆われたグラファイトシート
は、グラファイトシート本来の熱伝導性、可撓性及び柔
軟性を保ったまま、機械的強度の向上、グラファイト粉
末の脱離の防止、表面の絶縁化を実現したものであると
いえる。

【0035】なお、本実施の形態のグラファイトシート
を電子機器装置内に取り付けるために、切断、トリミン
グ、取り付け穴あけ等の加工をする場合には、グラファ
イトシートに加工すると同じ扱いですむことはもちろん
である。

【0036】（実施の形態2）本発明第2の実施の形態
では、第1の実施の形態と同様にして得られたグラファ
イトシートの両面に、エポキシ樹脂（スリーボンド社製
二液性エポキシ配合樹脂、本剤2022，硬化剤2104）をメチルエチルケトンで1：2に希釈して、ディッ
ピングによりコーティングを行った後、 100°C で1時
間保持して硬化させた。このようにして作成したグラフ
ァイトシート上のエポキシ樹脂コーティング膜の厚さは
 $6 \mu\text{m}$ であり、表面は絶縁性があり、グラファイト粉の
脱離はみられなかった。

【0037】このようにしてエポキシ樹脂コーティング
したグラファイトシートの熱伝導特性を評価するため
に、第1の実施の形態と同様にして、発熱源とヒートシ

ンクとの間にグラファイトシートを挟み、発熱源とヒート
シンクとの温度差を測定した。

【0038】その結果は、グラファイトシートの場合
には発熱源とヒートシンクとの温度差は 4.8°C であ
り、エポキシ樹脂コーティングしたグラファイトシート
の場合は 5.6°C と、温度差の増大は 0.8°C であっ
た。

【0039】（実施の形態3）本発明第3の実施の形態
では、第1の実施の形態と同様にして得られたグラファ
イトシートの両面に、エポキシ樹脂（スリーボンド社製
二液性エポキシ配合樹脂、本剤2022，硬化剤2104）をメチルエチルケトンで1：3に希釈して、スピン
コートによりコーティングを行った後、 100°C で1時
間保持して硬化させた。このようにして作成したグラフ
ァイトシート上のエポキシ樹脂コーティング膜の厚さは
 $5 \mu\text{m}$ であり、表面は絶縁性があり、グラファイト粉
の脱離はみられなかった。

【0040】このようにしてエポキシ樹脂コーティング
したグラファイトシートの熱伝導特性を評価するため
に、第1の実施の形態と同様にして、発熱源とヒートシ
ンクとの間にグラファイトシートを挟み、発熱源とヒート
シンクとの温度差を測定した。

【0041】その結果は、グラファイトシートの場合
には発熱源とヒートシンクとの温度差は 4.8°C であ
り、エポキシ樹脂コーティングしたグラファイトシート
の場合は 5.3°C と、温度差の増大は 0.5°C であっ
た。

【0042】（実施の形態4）本発明第4の実施の形態
では、第1の実施の形態と同様にして得られたグラファ
イトシートの両面に、ポリイミドワニス（東レ社製トレ
ニース#3000）をジメチルアセトアミドで1：3に
希釈して、ディッピングによりコーティングを行った
後、 120°C で10分、 220°C で10分、 300°C で
30分保持して熱処理を行った。このようにして作成し
たグラファイトシート上のポリイミド樹脂コーティング
膜の厚さは $9 \mu\text{m}$ であり、表面は絶縁性があり、グラ
ファイト粉の脱離はみられなかった。

【0043】このようにしてポリイミド樹脂コーティ
ングしたグラファイトシートの熱伝導特性を評価するた
めに、第1の実施の形態と同様に、発熱源とヒートシン
クとの間にグラファイトシートを挟み、発熱源とヒートシ
ンクとの温度差を測定した。

【0044】その結果は、グラファイトシートの場合
には発熱源とヒートシンクとの温度差は 4.8°C であ
り、ディッピングによりポリイミド樹脂コーティングし
たグラファイトシートの場合は 6.0°C と、温度差の増
大は 1.2°C であった。

【0045】（実施の形態5）本発明第5の実施の形態
では、第1の実施の形態と同様にして得られたグラファ
イトシートの両面に、ポリイミドワニス（東レ社製トレ

10

20

30

40

50

ニス#3000)をジメチルアセトアミドで1:10に希釈して、吹き付けによりコーティングを行った後、120℃で10分、220℃で10分熱処理した後、再度吹き付けによりコーティングを行い、120℃で10分、220℃で10分、300℃で30分保持して熱処理を行った。このようにして作成したグラファイトシート上のポリイミド樹脂コーティング膜の厚さは6 μ mであり、表面は絶縁性があり、グラファイト粉の脱離はみられなかった。

【0046】このようにしてポリイミド樹脂コーティングしたグラファイトシートの熱伝導特性を評価するために、第1の実施の形態と同様にして、発熱源とヒートシンクとの間にグラファイトシートを挟み、発熱源とヒートシンクとの温度差を測定した。

【0047】その結果は、グラファイトシートの場合には発熱源とヒートシンクとの温度差は4.8℃であり、ポリイミド樹脂コーティングしたグラファイトシートの場合は5.6℃と、温度差の増大は0.8℃であった。

【0048】(実施の形態6)本発明第6の実施の形態では、第1の実施の形態と同様にして得られたグラファイトシートの両面に、ポリイミドワニス(東レ社製セミコファインSP-110)を、スクリーン印刷によりコーティングを行った後、80℃、150℃、200℃、350℃で各30分保持して熱処理を行った。このようにして作成したグラファイトシート上のポリイミド樹脂コーティング膜の厚さは8 μ mであり、表面は絶縁性があり、グラファイト粉の脱離はみられなかった。

【0049】このようにしてポリイミド樹脂コーティングしたグラファイトシートの熱伝導特性を評価するために、第1の実施の形態と同様にして、発熱源とヒートシンクとの間にグラファイトシートを挟み、発熱源とヒートシンクとの温度差を測定した。

【0050】その結果は、グラファイトシートの場合には発熱源とヒートシンクとの温度差は4.8℃であり、ポリイミド樹脂コーティングしたグラファイトシートの場合は5.5℃と、温度差の増大は0.7℃であった。

【0051】(実施の形態7)本発明第7の実施の形態では、第1の実施の形態と同様にして得られたグラファ

* イトシートの両面に、フッ素樹脂(旭硝子社製サイトップCTX-809)を刷毛塗りした後、50℃で1時間、180℃で1時間保持して硬化させた。このようにして作成したグラファイトシート上のフッ素樹脂コーティング膜の厚さは10 μ mであり、表面は絶縁性があり、グラファイト粉の脱離はみられなかった。

【0052】このようにしてフッ素樹脂コーティングしたグラファイトシートの熱伝導特性を評価するために、第1の実施の形態と同様にして、発熱源とヒートシンクとの間にグラファイトシートを挟み、発熱源とヒートシンクとの温度差を測定した。

【0053】その結果は、グラファイトシートの場合には発熱源とヒートシンクとの温度差は4.8℃であり、フッ素樹脂コーティングしたグラファイトシートの場合は6.2℃と、温度差の増大は1.4℃であった。

【0054】(実施の形態8)本発明第8の実施の形態では、グラファイトシートの作製方法として、ポリイミドフィルムを用いた予備焼成を、窒素中で、昇温速度5℃/minで昇温し、最高処理温度を1600℃として行った以外は第1の実施の形態と同様にして熱処理を行った。

【0055】本焼成後のフィルムは、グラファイトシートとなっており、発泡状態にあり、膜厚は200 μ mで、柔軟性はなく、固くてもろいものであった。この後に圧延を行い作成したグラファイトシートは、繰り返し折り曲げが可能な可撓性及び柔軟性があり、厚さは約100 μ mであった。

【0056】このようにして作製したグラファイトシートについて、第1～7の実施の形態の方法と同様にして表面に樹脂コーティング膜を設けたところ、いずれも良好な特性を示した。

【0057】また、予備焼成の最高処理温度を1400℃として、上記と同様な実験を行った時も、上記と同様な結果が得られた。

【0058】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、グラファイトシートの表面に樹脂コーティング膜を設けることにより、電気的絶縁性、柔軟性に優れ、グラファイト粉末が脱離しにくく、熱抵抗が小さいといった特性を持つ高品質のグラファイトシートが得られるものである。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

F I

ターコード(参考)

B 0 5 D 7/24

3 0 2

B 0 5 D 7/24

3 0 2 L

// C 0 1 B 31/04

1 0 1

C 0 1 B 31/04

1 0 1 Z

(6)

特開 2 0 0 2 - 1 2 4 8 5

(72) 発明者 工藤 康夫
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

F ターム (参考) 4D075 AE03 BB28Z BB57Z DA03
DB11 EB16 EB33 EB39
4G046 EB06 EC03 EC05